



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 100 29 697 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:
C 09 D 5/12

C 09 D 5/34
C 08 L 55/02
C 09 D 155/02
C 08 L 53/02
C 09 D 153/02
C 08 K 3/00
C 09 D 5/02
C 09 J 153/02
C 09 J 155/02

DE 100 29 697 A 1

⑯ Aktenzeichen: 100 29 697.1
⑯ Anmeldetag: 16. 6. 2000
⑯ Offenlegungstag: 20. 12. 2001

⑯ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑯ Erfinder:

Raether, Roman Benedikt, Dr., 67117 Limburgerhof,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Feststoffhaltige Bindemittelzusammensetzung mit radikalisch polymerisierten Blockcopolymeren
⑯ Die Erfindung betrifft eine Bindemittelzusammensetzung, mindestens enthaltend ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, und mindestens 2 Gew.-% mindestens einen nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoff, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Bindemittelzusammensetzung sowie deren Verwendung.

DE 100 29 697 A 1

DE 100 29 697 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Bindemittelzusammensetzung, mindestens enthaltend ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, und mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nichtmagnetischen und nicht magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Bindemittelzusammensetzung sowie deren Verwendung.

[0002] Bindemittelzusammensetzungen werden häufig zur Beschichtung von Oberflächen oder zur Verklebung verschiedener Substrate oder als Füllmittel zum Ausfüllen von Unebenheiten in Oberflächen oder zur Reparatur von Fehlstellen an Werkstoffflächen, beispielsweise bei der Reparatur von Automobilkarosserie Teilen, eingesetzt. Oft werden dabei an die entsprechenden Beschichtungen, Verklebungen oder Reparaturstellen hohe Ansprüche bezüglich der Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse gestellt. Derartige Ansprüche lassen sich häufig nur dann erfüllen, wenn die Bindemittelzusammensetzungen Füllstoffe, beispielsweise organische oder anorganische Feststoffe aufweisen. Darüber hinaus werden Oberflächenbeschichtungen häufig zur dekorativen Beschichtung von Substraten eingesetzt.

[0003] Derartige Beschichtungen weisen oft fargebende Pigmente auf. In allen genannten Fällen ist es erforderlich, daß die entsprechenden Füllstoffe bzw. Pigmente im Bindemittel möglichst gleichmäßig verteilt sind. Dies sichert zum einen eine Gleichförmigkeit der Eigenschaften einer solchen Beschichtung über die gesamte Beschichtungsfläche, zum anderen, insbesondere wenn eine derartige Beschichtung fargebende Pigmente enthält, trägt eine gleichmäßige Verteilung solcher Pigmente in der Schicht zu einem verbesserten optischen Eindruck der Schicht bei.

[0004] Eine weitere Anforderung an solche Bindemittel besteht darin, die in einem solchen Bindemittel verteilten, beispielsweise dispergierten Füllstoffe oder Pigmente über einen möglichst langen Zeitraum stabil zu dispergieren. Gegebenenfalls kann es sogar vorteilhaft sein, eine möglichst große Menge von Füllstoffen oder Pigmenten in einem Bindemittel zu dispergieren, beispielsweise um bestimmte vorteilhafte Eigenschaften der Füllstoffe oder Pigmente auszunutzen oder um, im Falle von Pigmenten, eine möglichst hohe Farbgebung zu erreichen.

[0005] Darüber hinaus sollen entsprechende Oberflächenbeschichtungen, insbesondere wenn sie besonders häufig extremen Bedingungen, beispielsweise Temperaturwechseln, energiereicher Strahlung oder mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, eine möglichst große Widerstandsfähigkeit gegen derartige Belastungen aufweisen.

[0006] Um eine möglichst gute Verteilung von Füllstoffen oder Pigmenten in einem Bindemittel zu erreichen wurden in der Vergangenheit häufig zur Erleichterung einer solchen Dispersion von Füllstoffen oder Pigmenten in Bindemitteln niedermolekulare Dispergiermittel in kleinen Mengen einem solchen Bindemittel zugefügt. Solche niedermolekularen Dispergiermittel weisen jedoch Nachteile auf. So können sie beispielsweise bei ungünstigen Klimabedingungen wie hoher Luftfeuchtigkeit oder hoher Temperatur leicht ausschwitzen, d. h., an die Oberfläche einer entsprechenden Oberflächenbeschichtung treten, wodurch in der Regel das äußere Erscheinungsbild beeinträchtigt wird. Erfolgt eine solche Migration von Dispergiermitteln beispielsweise in Verklebungen, so kann dies eine Verringerung der Klebkraft zur Folge haben.

[0007] Weiterhin wurden in der Vergangenheit häufig Unverträglichkeiten zwischen bestimmten Füllstoffen oder bestimmten Pigmenten und Bindemitteln beobachtet. Eine solche Unverträglichkeit wird häufig durch die unterschiedliche Polarität von Füllstoffen beziehungsweise Pigmenten und dem entsprechenden Bindemittel verursacht. Da Füllstoffe oder Pigmente oft hydrophil sind, während Bindemittel häufig hydrophobe Eigenschaften aufweisen, kann es daher bereits bei der Verteilung der Füllstoffe oder Pigmente in den Bindemitteln (Dispergiervorgang) zu Trennungsscheinungen kommen wodurch die obengenannten, ungünstigen Eigenschaften hervorruft werden. Insbesondere bei Füllstoffen die eine mechanische Verfestigung des Bindemittels hervorrufen sollen ist die Verträglichkeit zwischen Bindemittel und Füllstoff ein elementares Erfordernis, da nur eine feste Verbindung zwischen Füllstoff und Bindemittel eine entsprechende mechanische Verfestigung des Bindemittels hervorrufen kann.

[0008] In der Vergangenheit wurde derartigen Problemen häufig dadurch begegnet, daß ionische Gruppen oder nichtionische hydrophile Gruppen in ein Bindemittel eingebaut wurden. Dies kann jedoch dazu führen, daß die entsprechenden Bindemittel eine erhöhte Wasserempfindlichkeit aufweisen und unter feuchten Bedingungen nicht mehr einsetzbar sind.

[0009] Zur Herstellung von Bindemittelzusammensetzungen mit hohem Füllstoffanteil wurden in der Vergangenheit häufig Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte eingesetzt. Derartige Verbindungen lassen in der Regel eine ausgezeichnete Einflußnahme auf die in der Bindemittelzusammensetzung vorliegenden Bindemittel und deren Eigenschaften bereits im Rahmen der Synthese solcher Bindemittel zu. Durch die schrittweise Synthese solcher Bindemittel lassen sich beispielsweise Blockstrukturen realisieren, die üblicherweise zu einer besseren Dispersion von Füllstoffen oder Pigmenten in Bindemitteln beitragen und einer unter Zuhilfenahme eines solchen Bindemittels hergestellten Oberflächenbeschichtung beispielsweise eine größere Festigkeit verleihen können. Nachteilig an derartigen Bindemitteln ist jedoch die Tatsache, daß zu ihrer Herstellung häufig ein vielstufiger Syntheseaufwand betrieben werden muß. Insbesondere bei Polyadditionsprodukten, die häufig durch Reaktionen von Polyisocyanaten mit entsprechenden gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähigen Verbindungen hergestellt werden, ist der Umgang mit den toxischen Polyisocyanaten als Nachteil zu nennen. Darüber hinaus weisen derartige Bindemittel in der Regel eine schwer kontrollierbare, hohe Polydispersität auf.

[0010] Demgegenüber stellt die Herstellung von statistischen Copolymeren durch radikalische Polymerisation eine wesentliche Verfahrensvereinfachung dar. Die entstehenden Produkte sind jedoch in ihren physikalischen oder chemischen Eigenschaften nur schwer kontrollierbar, eine gezielte Einstellung solcher Eigenschaften gelingt in der Regel nicht.

[0011] Die bekannten Verfahren zur radikalischen Herstellung von Polymeren erlauben keine ausreichend gezielte Ein-

DE 100 29 697 A 1

stellung von Polymerisationsgrad, Blocklängenverteilung, Polydispersität oder Blockstruktur. Damit lassen sich wertvolle Eigenschaften wie Dispergierwirkung, Fließverhalten oder mechanische Festigkeit gar nicht oder nur unvollkommen einstellen. Die bekannten, durch radikalische Polymerisation herstellbaren Bindemittel erfordern daher entweder eine zusätzliche Verwendung von niedermolekularen Dispergiermitteln, wobei die bereits obengenannten negativen Eigenschaften zum Tragen kommen, oder der Einbau von Monomeren mit funktionellen Gruppen, die als ionische oder sonstige polare Ankergruppen wirken und mit der Füllstoffoberfläche oder Pigmentoberfläche in Wechselwirkung treten können. Dies stellt jedoch, wie ebenfalls bereits oben geschildert, keine befriedigende Lösung des angesprochenen Problems dar. Zum einen lässt sich in den bekannten, durch radikalische Polymerisation herstellbaren Bindemitteln der Einbau solcher Monomeren die eine polare Gruppe aufweisen, nur unvollkommen steuern, zum anderen sind Monomere mit Ankergruppen, die eine gewünschte Einstellung der Wechselwirkung des Bindemittels mit der Füllstoff- oder Pigmentoberfläche ermöglichen, oft nur schwer zugänglich.

[0012] Es bestand daher ein Bedarf an Bindemittelzusammensetzungen, welche die oben genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt daher darin, füllstoff- oder pigmenthaltige Bindemittelzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die über radikalische Polymerisation einfach herstellbare Bindemittel aufweisen, die jedoch über eine ausgezeichnete Dispergierwirkung, ausgezeichnete physikalische und mechanische Eigenschaften sowie ein geeignetes Langzeitverhalten aufweisen. Insbesondere bestand die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe darin, eine Bindemittelzusammensetzung zur Verfügung zu stellen die auch bei höheren Anteilen an Füllstoffen oder Pigmenten, beispielsweise von mehr als etwa 2 Gew.-%, die oben genannten Vorteile aufweist. Weiterhin bestand die Aufgabe, eine Bindemittelzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die eine Pigmentdispersion in Wasser ermöglicht, wobei das Bindemittel in Wasser selbstdispergierend ist.

[0013] Gelöst wurde die erfindungsgemäße Aufgabe durch eine Bindemittelzusammensetzung, die mindestens ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres und mindestens 2 Gew.-% eines nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren teilchenförmigen anorganischen oder organischen Feststoffs enthält.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Bindemittelzusammensetzung, mindestens enthaltend ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, und mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs.

[0015] Unter einer "Bindemittelzusammensetzung" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gemisch verstanden, das mindestens ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres enthält, das mindestens zwei Blöcke unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung aufweist, und zusätzlich noch mindestens 2 Gew.-% eines nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs. Eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung kann darüber hinaus noch weitere Zusatzstoffe enthalten, wie sie weiter unten im Rahmen des vorliegenden Textes beschrieben werden.

[0016] Unter einem "Blockcopolymeren" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polymeres verstanden, das mindestens zwei durch eine unterschiedliche Monomerenzusammensetzung gekennzeichnete Polymerblöcke aufweist. Unter einer "unterschiedlichen Monomerenzusammensetzung" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Befund verstanden, daß mindestens zwei Bereiche des Blockcopolymeren mindestens zwei Blöcke mit einer unterschiedlichen Monomerenzusammensetzung aufweisen. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, daß der Übergang zwischen zwei Blöcken kontinuierlich verläuft, das heißt, daß zwischen zwei Blöcken eine Zone existiert, die eine statische oder regelmäßige Abfolge der die Blöcke konstituierenden Monomere aufweist. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso vorgesehen, daß der Übergang zwischen zwei Blöcken im wesentlichen diskontinuierlich verläuft. Unter einem "im wesentlichen diskontinuierlichen Übergang" wird eine Übergangszone verstanden, die eine deutlich geringere Länge als mindestens einer der durch die Übergangszone getrennten Blöcke aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Kettenlänge einer solchen Übergangszone weniger als 1/10, vorzugsweise weniger als 1/20 der Blocklänge mindestens eines der durch die Übergangszone getrennten Blöcke.

[0017] Unter einer "unterschiedlichen Monomerenzusammensetzung" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Befund verstanden, daß sich die den jeweiligen Block konstituierenden Monomeren in mindestens einem Merkmal, beispielsweise in ihrer Verknüpfung untereinander, in ihrer Konformation oder Konstitution unterscheiden. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Blockcopolymere eingesetzt, die mindestens zwei Blöcke aufweisen, deren Monomerenzusammensetzung sich mindestens durch die Konstitution der Monomeren unterscheidet.

[0018] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Blockcopolymeren weisen in einer bevorzugten Ausführungsform eine Polydispersität von weniger als etwa 5, beispielsweise weniger als etwa 4 oder weniger als etwa 3 auf.

[0019] Das Molekulargewicht der im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Blockcopolymeren liegt, in der Regel bei mindestens etwa 1.000, vorzugsweise jedoch höher, beispielsweise 2.000, 4.000, 8.000 oder 10.000. In Abhängigkeit von den gewünschten mechanischen Eigenschaften der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung herstellbaren Erzeugnisse können im Rahmen der vorliegenden Erfindung Blockcopolymere eingesetzt werden, die ein Molekulargewicht von mehr als 20.000, beispielsweise mehr als 40.000, mehr als 60.000 oder mehr als 80.000 aufweisen. Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, Blockcopolymere einzusetzen, deren Molekulargewicht 100.000 übersteigt und beispielsweise bis zu etwa 500.000 oder etwa 1.000.000 beträgt. In seltenen Fällen können auch Blockcopolymere mit einem oberhalb von etwa 1.000.000 liegenden Molekulargewicht in der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung eingesetzt werden.

[0020] Unter dem "Molekulargewicht" wird im Rahmen des vorliegenden Textes der Wert für M_w verstanden, wie er durch GPC unter folgenden Bedingungen erhältlich ist:

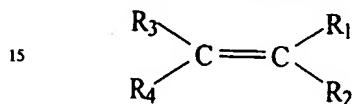
Eluent: THF, Standard: Polystyrol, Waters-Anlage, UV-Detektor: Waters 410, RI-Detektor: Waters 481, Pumpe: 510; Säulen: vernetztes Polystyrol (Meßbereich: 500–100.000 g/mol) von PSS (Mainz).

[0021] Die Herstellung der in den Bindemittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Blockcopolymeren erfolgt durch radikalische Polymerisation. Ein Verfahren zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen einsetzbaren Blockcopolymeren verläuft, je nach der gewünschten Zahl an Blö-

ken, mindestens zweistufig. In Abhängigkeit von der gewünschten Zahl der Blöcke können jedoch auch mehr Stufen durchlaufen werden. Soll beispielsweise ein Blockcopolymeres mit vier Blöcken hergestellt werden, sind in der Regel vier Stufen zur Herstellung eines entsprechenden Polymeren nötig. Entsprechendes gilt bei höherer oder niedrigerer Blockanzahl. Die Zahl der benötigten Stufen ist in der Regel mit der Zahl der erhaltenen Blöcke im Blockcopolymeren identisch.

[0022] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Blockcopolymer durch ein Verfahren mindestens umfassend die folgende Stufen (i) und (ii) hergestellt:

10 (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemisches, umfassend
 – mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomeres (a),
 – mindestens einen radikalischen Initiator, sowie
 – eine Verbindung der Formel (I)



20 worin R_1 bis R_4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R_1 bis R_4 für einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, oder die Reste R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 jeweils paarweise für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 18 C-Atomen und eine funktionelle Gruppe, die in Konjugation zur C-C-Doppelbindung in der allgemeinen Formel I eine Mehrfachbindung zwischen einem C-Atom und einem Heteroatom aufweist, stehen, wobei ein Umsetzungsprodukt (A) erhalten wird und

25 (ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen mit mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren (b), wobei ein Umsetzungsprodukt (B) erhalten wird.

30 [0023] Im Rahmen der Stufe (i) des oben beschriebenen Verfahrens können alle radikalisch umsetzbaren Monomere als Monomere (a) eingesetzt werden.

[0024] Beispielsweise können als Monomere (a) radikalisch homo- oder copolymerisierbare Verbindungen eingesetzt werden, die eine hydrophile Gruppe, z. B. eine Carboxylgruppe, Sulfonsäuregruppe oder Phosphorsäuregruppe umfassen. In diesem Falle handelt es sich bei den Monomeren (a) um hydrophile, radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere, d. h. um Monomere, deren Löslichkeit in Wasser höher als die von Styrol ist.

[0025] Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener hydrophiler Monomere im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Monomere (a) eingesetzt werden.

[0026] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können jedoch auch radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzt werden, die eine Wasserlöslichkeit aufweisen, die derjenigen von Styrol entspricht oder sogar geringer ist.

[0027] Darüber hinaus lassen sich gemäß dem oben genannten Verfahren auch Gemische aus mindestens einem hydrophilen Monomeren und mindestens einem hydrophoben Monomeren polymerisieren. Im einzelnen sind als Monomere (a) zu nennen:

45 [0028] C_1 - bis C_{20} -Alkyl- und Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C_3 -bis C_{10} -Monocarbonsäuren oder C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäuren, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, weiterhin (Meth)Acrylester von alkoxylierten C_1 - bis C_{18} -Alkoholen, die mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Methacrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, funktionalisierte Methacrylate; Acrylate und Styrole, ausgewählt unter Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylmethacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylenglycolmethacrylat, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat,

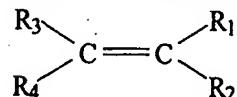
55 2-Hydroxyethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Bu-tylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoësäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), α -Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere), Diethylamino- α -methylstyrol (alle Isomere), p-Methylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, Vinylalkohol, Vinylether von C_1 - bis C_{18} -Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C_1 - bis C_{18} -Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_{10} -Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure,

DE 100 29 697 A 1

Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinylessigsäure, weiterhin monoethylenisch ungesättigte C₄-bis C₅-Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; weiterhin Sulfonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acryl-amido-2-methylpropansulfonsäure, Methylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropyl-ester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethylpropanphosphonsäure, weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄-bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure, weiterhin Alkylamido-alkyl(meth)acrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat; weiterhin Vinylester, Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylether von C₁-bis C₁₈-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C₁-bis C₁₈-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, Styrol oder dessen Derivate wie α -Methylstyrol, Indem Dicyclopentadien, Monomere, die Amino- oder Iminogruppen wie Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Allylamin, Monomere, die quartäre Ammoniumgruppen tragen, wie z. B. vorliegend als Salze, wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure erhalten werden, oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z. B. Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methylchlorid, Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid sowie Gemische aus zwei oder mehr der vorstehend genannte Monomeren.

[0029] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform finden als ein erstes Monomeres (a) Styrol oder eines oder mehrere der oben genannten Styrolderivate, Acryl- oder Methacrylsäure, ein C₁-C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, einer der oben genannten Vinylether oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a) mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren (a).

[0030] Erfnungsgemäß wird bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts (A) eine Verbindung (I) der Formel



verwendet, worin R₁ bis R₄ die oben genannte Bedeutung aufweisen. Unter einem "Heteroatom" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom verstanden, das zur Ausbildung von Mehrfachbindungen (Doppel- oder Dreifachbindungen) mit einem C-Atom fähig ist.

[0031] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Verbindung der allgemeinen Formel I 1,1-Diphenylethen, 1,1-Dinaphthylethen, 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(aminobenzol), cis-Stilben, trans-Stilben α -Phenylacrylsäuremethylester, α -Phenylmethacrylsäuremethylester, α -Phenylacrylnitril, α -Phenylmethacrylnitril oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Verbindung der allgemeinen Formel I 1,1-Diphenylethen eingesetzt.

[0032] Ebenfalls als Verbindung der allgemeinen Formel I geeignet sind substituierte Diphenylethene, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie z. B. tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethen, wie z. B. Methoxy-, Ethoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethen, sowie die analogen Thio- oder Aminoverbindungen, eingesetzt werden.

[0033] Die Stufe (i) des oben genannten Verfahrens wird in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators durchgeführt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator im verwendeten Lösemittel oder zumindest in den zur Polymerisation eingesetzten Monomeren löslich sein. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise verwendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen eingesetzt werden.

[0034] Geeignete Initiatoren sind beispielsweise in der WO 98/01478 auf S. 10, Z. 17-34 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform für die Stufe (i) des oben genannten Verfahrens wird eine vergleichsweise große Menge an radikalchemischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalchemischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomeren (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Initiator zu Verbindung der allgemeinen Formel I 3 : 1 bis 1 : 3, weiter bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, und insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1,5.

[0036] Die oben beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) kann bei der Herstellung der Bindemittelzusammensetzung der vorliegenden Erfindung in wässriger Umgebung oder im wesentlichen wasserfrei durchgeführt werden.

DE 100 29 697 A 1

[0037] Wird die beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) in wäßriger Phase durchgeführt, so wird unter dem Begriff "wäßrige Phase" im Rahmen des vorliegenden Textes eine Phase verstanden, die 10 bis 100 Gew.-% Wasser enthält. Liegt der Wasseranteil der wäßrigen Phase bei weniger als 10%, so ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die wäßrige Phase ein Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren Lösemitteln wie THF, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton, Methyl-Ethyl-Keton oder dergleichen enthält. Es ist jedoch ebenfalls möglich, die Umsetzung gemäß Stufe (i) in Gegenwart eines Gemisches aus Wasser und einem nicht wassermischbaren Lösemittel wie einem aromatischen Lösemittel, beispielsweise Toluol, durchzuführen.

[0038] Die obige Reaktion gemäß Stufe (i) kann beispielsweise in Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Dadurch sind organische oder anorganische, vorzugsweise niedermolekulare Basen einsetzbar. Beispiele für geeignete Basen sind NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Mono-, Di- oder Triethylamin, Dimethylethanolamin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise mit Ammoniak, Di- oder Triethanol oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon erzielen.

[0039] Es ist jedoch ebenso möglich, die Reaktion gemäß Stufe (i) in einem organischen Lösemittel oder lösemittelfrei ("in Substanz"), beispielsweise in der Schmelze, durchzuführen. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung von einer Reaktionsführung in einem organischen Lösemittel oder lösemittelfrei gesprochen wird, so wird darunter eine Reaktionsführung verstanden, die in Gegenwart von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% Wasser abläuft. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in der erfundsgemäßen Bindemittelzusammensetzung mindestens ein Blockcopolymeres eingesetzt, bei dessen Herstellung Stufe (i) in einem organischen Lösemittel oder lösemittelfrei durchgeführt wurde, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches weniger als 0,5 Gew.-% betrug, beispielsweise weniger als 0,3 Gew.-% oder weniger als 0,1 Gew.-%. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Reaktionsführung der Stufe (i) wasserfrei durchgeführt, das heißt, mit einem Wassergehalt von weniger als 0,001 Gew.-%. Solche Wassergehalte lassen sich beispielsweise durch die Verwendung von kommerziell erhältlichen Lösemitteln, wie sie üblicherweise bei radikalischen Polymerisationen als organische Lösemittel eingesetzt werden, erreichen.

[0040] Als Lösemittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle polaren und unpolaren organischen Lösemittel in denen die entsprechenden und vorzugsweise auch die entstehenden Polymeren, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, löslich sind. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise C3 bis C10 Alkane, Cyclohexan, Decalin, Aceton, Methylalketon, Diisobutylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Glykole wie Ethylenglykol, Triethylenglykol, teilweise oder völlig endgruppenverschlossene Glykolether wie Ethylenglykolmonomethylether, Essigsäureethylester, Methanol oder Ethanol oder die höheren Homologen der Alkanole mit bis zu 18 C-Atomen (gegebenenfalls als Cosolvens) oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

[0041] Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150°C, weiter bevorzugt 70 bis 120°C und insbesondere 80 bis 110°C gewählt wird.

[0042] Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Drücken von 1 bis 300 bar, beispielsweise von etwa 1,5 bis 100 oder etwa 2 bis etwa 20 bar durchgeführt.

[0043] Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt ≤ 2 , insbesondere $\leq 1,5$ und in einigen Fällen auch $\leq 1,3$ besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisse Monomere (a) zu Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

[0044] Das in der Reaktion gemäß Stufe (i) zu erhaltene Umsetzungsprodukt wird zur Herstellung der in der erfundsgemäßen Bindemittelzusammensetzung enthaltenen Blockcopolymeren beispielsweise direkt weiterverarbeitet. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) zunächst zwischenzulagern und erst zu einem späteren Zeitpunkt weiterzuverarbeiten. Bei der Weiterverarbeitung dient das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Makroinitiator für eine weitere Umsetzung, wie sie im folgenden als Stufe (ii) definiert wird.

[0045] Im Rahmen der nachfolgenden Stufe (ii) wird das Umsetzungsprodukt der Stufe (i) einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Monomeren umgesetzt. In einer solchen Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird demnach das Umsetzungsprodukt der Stufe (i) mit mindestens einem frei wählbaren, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren (b) umgesetzt, das sich in mindestens einer der weiter oben bereits definierten Eigenschaften von dem in Stufe (i) eingesetzten Monomeren (a) unterscheidet. Wenn in der Umsetzung gemäß Stufe (i) bereits ein Gemisch aus zwei oder mehr Monomeren eingesetzt wurde, so kann in Stufe (ii) ein weiteres Monomeres (b) eingesetzt werden, es ist jedoch ebenso gut möglich, ein Gemisch aus zwei oder mehr Monomeren (b) einzusetzen. Maßgeblich ist in diesem Zusammenhang lediglich, daß sich die Monomeren, die in Stufe (i) eingesetzt wurden, von den Monomeren, die in Stufe (ii) eingesetzt werden, dahingehend unterscheiden, daß die im Rahmen der Umsetzung gemäß Stufe (i) erhaltene Block sich von dem in Stufe (ii) erhaltenen Block in mindestens einem der oben genannten Eigenschaften unterscheidet.

[0046] Grundsätzlich sind als Monomere (b) die bereits im Rahmen der Erläuterung der Monomeren (a) genannten Monomeren geeignet.

[0047] Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird prinzipiell nach den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei die Umsetzung entsprechend der Stufe (i) in wäßriger Phase, in einem Lösemittel oder lösemittelfrei durchgeführt werden kann.

[0048] Die Stufen (i) und (ii) können im Rahmen des beschriebenen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden, wobei zunächst Stufe (i) und anschließend Stufe (ii) durchgeführt wird. Die Stufen (i) und (ii) können dabei auch in nur einem Reaktionsgefäß nacheinander durchgeführt werden, d. h. zunächst

DE 100 29 697 A 1

wird mindestens ein Monomeres (a) in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung bzw. der gewünschten Eigenschaften teilweise oder vollständig radikalisch polymerisiert und anschließend mindestens ein Monomeres (b) zugegeben und ebenfalls radikalisch polymerisiert.

[0049] Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenso möglich, daß von Anfang an ein Monomerengemisch umfassend mindestens ein Monomeres (a) und mindestens ein Monomeres (b) eingesetzt und in Gegenwart der Verbindung (I) zur Reaktion gebracht wird. 5

[0050] Dabei wird angenommen, daß die Verbindung (I) zunächst mit dem mindestens einen Monomeren (a) reagiert und anschließend das daraus gebildete Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem Monomeren (b) reagiert.

[0051] Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfahrungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie Gradienten Copolymeren, sternförmige Polymere, Propf-Copolymeren und verzweigte Copolymeren herzustellen. 10

[0052] Es ist darüber hinaus vorgesehen, daß das in Stufe (ii) erhaltene Polymere (B) in einer weiteren Reaktionsstufe (iii) mit einem weiteren Monomeren (c) umgesetzt wird, wobei das Monomere (c) ebenfalls beispielsweise aus der bereits oben genannten Aufzählung ausgewählt werden kann. Die Umsetzung erfolgt wie bereits für Stufen (i) und (ii) beschrieben. Das erfahrungsgemäß Verfahren kann entsprechend mit einer, im wesentlichen nur durch die Reaktionsbedingungen und die Materialeigenschaften des entstehenden Polymeren begrenzten, beliebige Zahl an Stufen mit einer entsprechend beliebigen Zahl an Monomeren durchgeführt werden. 15

[0053] In Abhängigkeit von der gewünschten Zahl an Blöcken im Blockcopolymeren kann im Rahmen der Herstellung der in der erfahrungsgemäß Bindemittelzusammensetzung einzusetzenden Polymeren das Umsetzungsprodukt aus Stufe (ii), das Polymere (B) in einer weiteren Reaktionsstufe (iii) mit einem weiteren Monomeren (c) oder einem Gemisch aus zwei oder mehr weiteren Monomeren (c) umgesetzt werden. Das Monomere (c) oder das Gemisch aus zwei oder mehr Monomeren (c) kann dabei beispielsweise aus der bereits oben genannten Aufzählung der Monomeren (a) ausgewählt werden. Umsetzung erfolgt, wie bereits für Stufen (i) und (ii) beschrieben. Es ist durch diese Reaktionsführung möglich, ein Blockcopolymeres mit einer im wesentlichen beliebig hohen Zahl an Blöcken, beispielsweise 5, 10, 20, 50 oder 100 Blöcken herzustellen. 20

[0054] In diesem Zusammenhang ist es unerheblich, ob alle Blöcke eine jeweils unterschiedliche Monomerenzusammensetzungen aufweisen, oder ob eine Blockfolge entsteht, in der sich zwei oder mehr unterschiedliche Monomeren zusammensetzen in einer bestimmten Reihenfolge oder statistisch wiederholen. Entscheidend ist einzig, daß mindestens zwei der Blöcke eine wie oben definierte unterschiedliche Monomerenzusammensetzung aufweisen. 30

[0055] Im Rahmen des Verfahrens zur Herstellung eines Blockcopolymeren, wie es in einer erfahrungsgemäß Bindemittelzusammensetzung eingesetzt wird, kann daher in Stufe einer (iii)

(iii) das in Stufe (ii) erhaltene Umsetzungsprodukt (B) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren (c) umgesetzt werden, wobei diese Umsetzung gegebenenfalls mehrfach hintereinander mit gleichen oder verschiedenen Monomeren (c) wiederholt wird. 35

[0056] Dabei ist es möglich, in einfacher Weise unter Verwendung einer einfach zugänglichen Verbindung der allgemeinen Formel I Blockcopolymere bereitzustellen, die z. B. einen hydrophilen Block, wie z. B. einen (Meth)acrylsäure- oder einen C_{1-4} -Alkyl(meth)acrylat-Block und eine weiteren, vorzugsweise hydrophoben Polymer-Block, wie z. B. einen Block auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren, wie z. B. Styrol oder substituierten Styrolen, sowie nicht-aromatischen Vinylverbindungen, wie z. B. Vinylacetat, sowie höhere ($> C_4$) Alkyl(meth)acrylate aufweisen. Gemäß dem beschriebenen Verfahren ist es jedoch ebenso möglich, unter Verwendung einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I Blockcopolymere bereitzustellen, die einen hydrophoben und darauffolgend einen hydrophilen Block aufweisen. 40

[0057] Es hat sich darüber hinaus gezeigt, daß auch solche Monomeren durch das geschilderte Verfahren radikalisch homo- oder copolymerisierbar sind, die eine elektronenreiche olefinisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Beispiele für solche Verbindungen sind die Vinylether, Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, oder die N-Vinylverbindungen, wie sie bereits oben genannt wurden. 45

[0058] Im Rahmen des genannten Verfahrens können dabei die Monomeren im wesentlichen in beliebiger Reihenfolge copolymerisiert werden, ohne daß beispielsweise eine bestimmte Abfolge von hydrophilen und hydrophoben Monomeren beachtet werden muß. 50

[0059] Ferner sind beispielsweise Polymere der folgenden Struktur herstellbar, die in den erfahrungsgemäß Bindemittelzusammensetzungen verwendet werden können:

Poly((meth)acrylsäure-stat-(meth)acrylat-b-(styrol-stat-(meth)acrylat)), wobei der Begriff "(meth)acrylat", Alkylester der Methacrylsäure und Acrylsäure bezeichnet. 55

[0060] Im einzelnen sind die folgenden Blockcopolymere zu nennen:

Poly(styrol-b-acrylsäure), Poly(styrol-b-acrylsäuremethylester), Poly(styrol-b-acrylsäureethylester), Poly(styrol-b-vinylacetat), Poly(styrol-b-methacrylsäure), Poly(styrol-b-methacrylsäuremethylester), Poly(styrol-b-methacrylsäureethylester), Poly(hydroxyethylacrylat-b-methacrylsäure), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Acrysäuremethylester), Poly(N-Vinylpyrrolidon-b-acrylsäureethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Methacrylsäuremethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Methacrylsäureethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Styrol), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-vinylacetat), Poly(N-vinylpyrrolidon-b- α -Methylstyrol), Poly(N-vinylformamid-b-Methacrylsäuremethylester), Poly(N-vinylformamid-b-Methacrylsäureethylester), Poly(N-vinylformamid-b-vinylacetat), Poly(N-vinylformamid-b-Acrysäuremethylester) oder Poly(N-vinylformamid-b-Acrysäureethylester). 60

[0061] Weiterhin sind gemäß der vorliegenden Erfindung einsetzbar:

Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril)), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol), Poly(styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat-b-styrol-b-

DE 100 29 697 A 1

methylmethacrylat-*b*-styrol), Poly(*n*-butylacrylat-*b*-styrol-*b*-*n*-butylacrylat-*b*-styrol) und dergleichen.

[0062] Ebenfalls geeignet sind: Poly(styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-methylmethacrylat, Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylmethacrylat), Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylmethacry-

10 crylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-methylacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-styrol); Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-sty-

15 rol), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-styrol), Poly(styrol-s-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure-Natriumsalz)-b-styrol), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure-Natriumsalz)-b-methylmethacrylat); Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-methylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-methylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure-Natriumsalz)-b-methylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylate), Poly(styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylate), Poly(styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylate), Poly(styrol-s-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylate).

methacrylat); Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropanulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropanulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylmethacrylat); Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylmethacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropanulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylmethacrylat); Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropanulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylmethacrylat),

30 acrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylacrylat), Poly((styrol-s-acrylm-
tril-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylacrylat); Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natrium-
salz)-b-ethylacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylacrylat), Poly((styrol-s-acryla-
mido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-ethylacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpro-
pansulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat); Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat), Poly-
((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat), Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansul-
fonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat).

[0063] Eine erfundungsgemäße Bindemittelzusammensetzung kann beispielsweise nur eines der oben genannten 35
 (styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat), Poly(styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-propylacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylacrylat), Poly((styrol-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylacrylat), Poly((styrol-s-acrylnitril-s-styrolsulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylacrylat) und Poly((styrol-s-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz)-b-butylacrylat).

[0063] Eine erfundungsgemäße Bindemittelzusammensetzung kann beispielsweise nur eines der oben genannten

40 Eine Vierfachgruppeneinsatzmittelleinsetzung kann beispielsweise für eines der noch genannten Blockcopolymeren aufweisen. Es ist jedoch ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, daß eine erfundungsgemäße Bindemittelzusammensetzung zwei oder mehr der genannten Blockcopolymeren aufweist.

[0064] Neben den genannten Blockcopolymeren kann eine erfundungsgemäße Bindemittelzusammensetzung noch weitere Polymere aufweisen. Geeignete weitere Polymere sind beispielsweise durch radikalische Polymerisation hergestellte statistische Copolymeren. Ebenfalls als weitere Polymere geeignet sind beispielsweise Polyadditions- oder Poly-

45 kondensationsprodukte wie Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polylactone, Polyamide oder Polyurethane.
 [0065] Neben den obengenannten Polymeren oder dem Gemisch aus zwei oder mehr der obengenannten Polymeren enthalten die erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen noch mindestens 2 Gew.-% eines nicht magnetischen

[0066] Unter einem "Feststoff" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Stoff verstanden, der bei Raumtem-

[0066] **Umformen** lassen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Stoff verarbeiten, der bei Raumtemperatur, d. h., bei etwa 20°C, in fester Form vorliegt.

[0067] Als Feststoffe eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Feststoffe, deren Form und Größe eine

55 Einarbeitung der Feststoffe in eine erfundungsgemäße Bindemittelzusammensetzung ermöglichen. Vorzugsweise liegen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Feststoffe in Teilchenform (Partikelform) oder in Form von Fasern vor. Unter einer Teilchenform wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise eine Kugelform, Nadelform, Würfelform, Prismenform oder dergleichen verstanden. Teilchenförmige Feststoffe, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, weisen vorzugsweise eine maximale Ausdehnung von etwa 1 mm, vorzugsweise jedoch weniger, beispielsweise maximal etwa 500 µm auf.

[0068] Die Ausdehnung der im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren teilchenförmigen Feststoffe wird im folgenden auch als "Teilchengröße" bezeichnet. Der Begriff "Teilchengröße" stellt dabei einen Durchschnittswert dar. Dieser Durchschnittswert basiert auf 50% der Teilchen im Größenverteilungskreis und auf 10% der

60 Dieser Durchschnittswert besagt, daß etwa 50% der Teilchen eine Größe aufweisen, die in einem Bereich von $\pm 10\%$ des als Teilchengröße angegebenen Wertes liegt. Für die Untergrenze der Teilchengröße der im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Feststoffe, sofern sie in Teilchenform vorliegen, gilt ein Wert von etwa 1 Nanometer. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten, teilchenförmigen Feststoffe eine Teilchengröße von etwa 0,5 bis etwa 300 μm auf.
[0069] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Feststoffe auch als Form

63 [0065] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Feststoffe auch als Fasern, Fasermatten, Fasergeflechte oder Faserkurzschritte vorliegen. Geeignete Fasern können beispielsweise eine Länge von etwa 500 µm oder mehr aufweisen, beispielsweise bis zu etwa 5 cm. Als Fasern eignen sich insbesondere Faserkurzschritte mit einer Länge von etwa 1 mm bis etwa 3 cm.

[0070] Als nicht-magnetische anorganische teilchenförmige Füllstoffe und Pigmente kommen beispielsweise Ruß, Graphit, Metalle, Metalloxide, Metallcarbonate, Metallsulfate, Metallnitride, Metallcarbide, Metallsulfide, Carbonate oder Silikate (beispielsweise Talk, Ton, Glimmer, Kieselerde) in Betracht. Beispielhaft genannt werden können TiO_2 (Rutin oder Anatase), TiO_x Ceroxid, Zinnoxid, Wolframoxid, Antimonoxid, ZnO , ZrO_2 SiO_2 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Aluminiumhydroxid, Goethit, Korund, Siliziumnitrid, Titancarbid, Magnesiumoxid, Bornitrid, Molybdänsulfid, Kupferoxid, MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , Siliziumcarbid und Titancarbid. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombination miteinander vorliegen und sind in Form und Größe nicht beschränkt. Die Verbindungen müssen nicht in reiner Form vorliegen sondern können mit anderen Verbindungen oberflächenbehandelt sein.

[0071] Als organische Füllstoffe eignen sich beispielsweise Kunststoffmehle, insbesondere aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder Polyamid. Ebenfalls geeignet sind Cellulosepulver, Stärke, Holzmehl oder Holzspäne. Als organische Pigmente eignen sich beispielsweise Monoazopigmente, wie C. I. Pigment Brown 25; C. I. Pigment Orange S. 13, 36 und 67; C. I. Pigment Red I, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 3, 57 : 1, 63, 251, 112, 146, 170, 184, 210 und 245; C. I. Pigment Yellow I, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183; Disazopigmente, wie C. I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C. I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188; Anthrachinonpigmente, wie C. I. Pigment Red 168 (C. I. Vat Orange 3); Anthrachinonpigmente, wie C. I. Pigment Yellow 147 und 177, C. I. Pigment Violet 31; Anthra-pyrimidinpigmente, wie C. I. Pigment Yellow 108 (C. I. Vat Yellow 20); Chinacridonpigmente, wie C. I. Pigment Red 122, 202 und 206; C. I. Pigment Violet 19; Chinophthalonpigmente, wie C. I. Pigment Yellow 138; Dioxazinpigmente, wie C. I. Pigment Violet 23 und 37; Flavanthonpigmente, wie C. I. Pigment Yellow 24 (C. I. Vat Yellow I); Indanthronpigmente, wie C. I. Pigment Blue 60 5 (C. I. Blue 4) und 64 (C. I. Vat Blue 6); Isoindolinpigmente, wie C. I. Pigment Orange 69; C. I. Pigment Red 260; C. I. Pigment Yellow 139 und 185; Isoindolinonpigmente, wie C. I. Pigment Orange 61; C. I. Pigment Red 257 und 260; C. I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185; Isoviolanthronpigmente, wie C. I. Pigment Violet 31 (C. I. Vat Violet I); Metallkomplexpigmente, wie C. I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C. I. Pigment Green 8; Perinonpigmente, wie C. I. Pigment Orange 43 (C. I. Vat Orange 7); C. I. Pigment Red 194 (C. I. Vat Red 15); Perylenpigmente, wie C. I. Pigment Black 31 und 32; C. I. Pigment Red 123, 149, 178 und 179 (C. I. Vat Red 23), 190 (C. I. Vat Red 29) und 224; C. I. Pigment Violet 29; Phthalocyaninpigmente, wie C. I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6 und 16; C. I. Pigment Green 7 und 36; Pyranthronpigmente, wie C. I. Pigment Orange 51; C. I. Pigment Red 216 (C. I. Vat Orange 4); Thioindigopigmente, wie C. I. Pigment Red 88 und 181 (C. I. Vat Red I); C. I. Pigment Violet 38 (C. I. Vat Violet 3); Triarylcarbonumpigmente, wie C. I. Pigment Blue I, 61 und 62; C. I. Pigment Green I; C. I. Pigment Red 81, 81 : 1 und 169; C. I. Pigment Violet I, 2, 3 und 27; sowie C. I. Pigment Black I (Anilinschwarz); C. I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb); C. I. Pigment Brown 22; Küpenfarbstoffe (außer den bereits oben genannten), wie C. I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 und 50; C. I. Vat Orange I, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und 31; C. I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 und 61; C. I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21; C. I. Vat Blue I (C. I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 und 74; C. I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und 49; C. I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 und 84; C. I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65; anorganische Pigmente, in Form von Weißpigmenten, wie Titandioxid (C. I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone, Bleiweiß; Schwarzpigmente, wie Eisenoxidschwarz (C. I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinnellschwarz (C. I. Pigment Black 27), Ruß (C. I. Pigment Black 7); Buntpigmente, wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C. I. Pigment Green 48); Kobaltgrün (C. I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C. I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C. I. Pigment Blue 27); Manganolau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C. I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C. I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C. I. Pigment 5 Red 104); Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C. I. Pigment Brown 24, 29 und 31); Chromorange; Eisenoxidgelb (C. I. Pigment Yellow 42); Nickeltitan Gelb (C. I. Pigment Yellow 53; C. I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C. I. Pigment Yellow 37 und 35); chromgelb (C. I. Pigment Yellow 34); Zinkgelb, Erdalkalichromate, Neapelgelb; Bismutvanadat (C. I. Pigment Yellow 184); Interferenzpigmente, wie Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis metallocidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssigkristallpigmente.

[0072] Als faserförmige Feststoffe eignen sich insbesondere anorganische Fasern, beispielsweise Glasfasern, Glaskugeln oder organische Fasern, die natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein können. Geeignete synthetische organische Fasern sind beispielsweise Polyester-, Polyether-, Polyurethan-, Polyamid- oder Polyoleinfasern, vorzugsweise solche Fasern, die eine mechanische Stabilisierung der Bindemittelzusammensetzung im Anwendungszustand bewirken. Als natürliche organische Fasern eignen sich beispielsweise Cellulosefasern wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Sisal, Kokosfasern und dergleichen.

[0073] Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen können jeweils einen einzelnen der oben genannten Feststoffe enthalten. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenso vorgesehen, daß die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Feststoffe aufweisen.

[0074] Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen enthalten die genannten Feststoffe in einer Menge von mindestens etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Bindemittelzusammensetzung, vorzugsweise jedoch in darüber liegenden Mengen. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Feststoffe in einer Menge von mindestens etwa 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-% oder darüber, beispielsweise etwa 30, 40, 50, 60, 70, 80 oder mehr als 90 Gew.-%, beispielsweise bis zu 98 oder 99 Gew.-%, enthalten.

[0075] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen noch Dispergierhilfsmittel oder Wasser oder weitere Zusatzstoffe wie Gleitmittel, Lösemittel, Antioxidantien, Stabilisatoren, Verdickungshilfsmittel, Rheologiehilfsmittel, Verlaufshilfsmittel, Benetzer oder Feuchthaltemittel, beispielsweise eine Kombination aus N-Methylpyrrolidon und Triethylenglykolmonobutylether, oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Zusatzstoffe

DE 100 29 697 A 1

enthalten. Geeignete Verbindungen lassen sich beispielsweise der Fachliteratur entnehmen.

[0076] Als Gleitmittel können insbesondere Carbonsäuren mit etwa 10 bis etwa 20 C-Atomen, insbesondere Stearin-säure oder Palmitinsäure oder Derivate von Carbonsäuren wie deren Salze, Ester oder Amide, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, eingesetzt werden.

5 [0077] Die erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen lassen sich durch Vermischen der oben genannten Po-lymeren mit den entsprechenden Feststoffen erhalten. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfah-ren zur Herstellung einer erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung, bei dem ein durch radikalische Polymerisa-tion herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung mit mindestens einem Rahmen dieses Textes definierten Feststoff dispergiert wird.

10 [0078] Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen können daher ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusam-mensetzung, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Blockcopolymeren mit einem magnetischen Pigment, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Feststoffen, beispielsweise in Abmischung mit einem oder mehreren Lösemitteln und ge-gebenenfalls zusammen mit Dispergierhilfsmitteln, weiteren Bindemitteln und weiteren Zusatzstoffen wie Gleitmitteln

15 zusammen dispergiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hauptkomponenten in der erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung, also insbesondere die Feststoffe und die polymeren Bindemittel zunächst unter Zusatz von wenig Lösemittel zur einer teigartigen Masse vermengt und anschließend innig miteinander, z. B. durch Kne-ten, vermischt und erst anschließend dispergiert.

[0079] So kann anschließend beispielsweise in einer Dispergierapparatur, z. B. einer Topfkugelmühle oder einer Rühr-20 werksmühle, aus einem teilchenförmigen Feststoff und den weiteren, angezeigten Inhaltsstoffen der Bindemittelzusam-mensetzung oder einer Lösung der eingesetzten Bindemittel, vorzugsweise in einem organischen Lösemittel, unter Zu-satz von Gleitmittel und eventuell geringen Mengen eines Dispergiermittels, die erfundungsgemäße Bindemittelzusam-mensetzung hergestellt werden.

[0080] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer Bindemittelzusam-mensetzung, bei dem ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blö-25 ken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, und mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nichtmagnetischen und nicht magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs vermischt werden oder mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nichtmagnetischen und nicht magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs bereits wäh-rend der Herstellung des durch radikalische Polymerisation herstellbaren Blockcopolymeren vorliegen.

30 [0081] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer erfundungsgemäßen Bindemittelzusam-mensetzung oder einer nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Bindemittelzusammensetzung zur Herstel-lung von Lacken, Farben, Anstrichstoffen, Tinten, beispielsweise für Tintenstrahldrucker, Druckfarben oder Rostschutz-mitteln oder zum Einfärben von Kunststoffen, Papier, Textilien, Zement, Beton, Keramik, Glas, Emaille, Kosmetika oder Le-bensmitteln.

35 [0082] Die erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen können dabei in Form von wässrigen Dispersionen, als Feststoffe, Schmelzen oder als Lösungen vorliegen.

[0083] Zur Herstellung der Bindemittelzusammensetzungen mischt man beispielsweise den Füllstoff bzw. das Pigment in Form eines wasserhaltigen Preßkuchens oder in Form eines trockenen Pigment- oder Füllstoffpulvers zusammen mit einem oder mehreren erfundungsgemäßen Dispergiermitteln in Wasser, organischen Lösemitteln oder in Substanz und 40 dispergiert oder knetet in einer geeigneten Apparatur vor. Die erhaltene Mischung kann anschließend in einer Mühle ge-mahlen werden, um die gewünschte Teilchengrößeverteilung einzustellen. Anschließend können weitere Hilfsmittel zu-gegeben werden. Schließlich wird die Endeinstellung der Zubereitung dadurch vorgenommen, daß, sofern gewünscht, entsprechende Mengen Wasser oder organische Lösemittel sowie gegebenenfalls weitere der oben beschriebenen Zusatz-stoffe zugesetzt werden. Anschließend wird die Zubereitung beispielsweise mit Hilfe einer Filtrierzvorrichtung mit Fein-45 abtrennung im Bereich von etwa 10 bis etwa 1 µm und gegebenenfalls anschließend mit einer weiteren Filtrierzvorrich-tung mit einer Feinabtrennung im Bereich von etwa 1 bis etwa 0,5 µm behandelt.

[0084] Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiele

50

Beispiel 1

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Acrylsäure und Styrol

55 [0085] 224 g Wasser und 15,4 g einer 25%igen Ammoniaklösung in Wasser wurden auf 80°C erhitzt. Durch 2 Tropf-trichter wurden dann innerhalb von 30 Minuten parallel 3 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 45 g Acrylsäure) und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 22,4 g Wasser) zugetropft. Der Ansatz wurde insgesamt 4 Stunden auf 80°C gehal-ten. 101 g dieses Ansatzes wurden mit 25 g Wasser, 40 ml einer 25%igen Ammoniak-Lösung in Wasser und 38 g Styrol ver-setzt und anschließend 13 Stunden bei 90°C gehalten. Man erhielt ein weißes wasserquellbares Polymeres.

60

Beispiel 2

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methylmethacrylat und Styrol

65 [0086] 125 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung in 125 g Wasser wurden vorgelegt und das Ölbad auf 90°C gehalten. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 60 Minuten parallel 6 g 1,1-Dephenylethen (gelöst in 125 g Methyl-methacrylat) und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 22,4 g Wasser) zugetropft. Anschließend wurden noch ein-mal 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 22,4 g Wasser) innerhalb einer Stunde zugetropft. Der Ansatz wurde

DE 100 29 697 A 1

dann noch eine weitere Stunde bei 90°C gehalten. Zu diesem Ansatz wurden 65 g Styrol zugegeben und die Ölbadtemperatur für 4 Stunden auf 100°C erhöht.

Beispiel 3

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäure und Hydroxyethylacrylat

[0087] 112 g Wasser und 112 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung in Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 45 g Wasser) innerhalb von 30 Minuten und 6 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 107,5 Methacrylsäure) schnell zugetropft. Anschließend wurden noch einmal 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 45 g Wasser) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach der Zugabe wurde der Ansatz für 5 Stunden bei 90°C gehalten. Anschließend wurde 1 mol Hydroxyethylacrylat zugegeben und der Ansatz für 5 Stunden bei 90°C gehalten.

Beispiel 4

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäuremethylester und N-Vinylpyrrolidon

[0088] 360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 75°C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester) und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 75°C gehalten. Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 20,4 g N-Vinylpyrrolidon gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75°C gehalten.

Beispiele 5

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäuremethylester und N-Vinylformamid

[0089] 360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 75°C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester) und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 75°C gehalten. Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g N-Vinylformamid gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75°C gehalten.

Beispiel 6

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäuremethylester und Hydroxyethylacrylat

[0090] 360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester) und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90°C gehalten. Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g Hydroxyethylacrylat gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 90°C gehalten.

Beispiel 7

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und Styrol

[0091] 360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%ige Ammoniak-Lösung (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90°C gehalten. Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 17,2 g Styrol und 1 g Acrylnitril gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 90°C gehalten.

Beispiel 8

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Acrylsäure-n-butylester und Styrol

[0092] 360 g Wasser wurden vorgelegt und das Ölbad auf 90°C erhitzt. Durch 3 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 180 Minuten parallel 11,1 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 256 g n-Butylacrylat) und 10,7 g Natriumperoxodisulfat (gelöst in 100 g Wasser) und innerhalb von 120 Minuten 2,3 g Natriumhydroxid, (gelöst in 100 g Wasser) zugetropft. Das Ölbad wurde insgesamt 6 Stunden auf 90°C gehalten. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurden zum verbleibenden Polymeren 138 g Styrol zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115°C gehalten. Anschließend wurden 169 g n-Butylacrylat zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115°C gehalten.

65

DE 100 29 697 A 1

Beispiel 9

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäuremethylester und Styrol

5 [0093] 180 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C gehalten. Dann wurden parallel aus drei Tropftrichtern 3 g cis-Stilben (gelöst in 50 g Methylmethacrylat) und 5 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 50 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 50 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschließend wurde der Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90°C gehalten. Man erhielt ein Polymeres mit $M_w = 54.200$ g/mol und einer Polydispersität von 2,4. 70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115°C erhitzt und 50 g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115°C gehalten.

10

Beispiel 10

Synthese eines polymeren Umsetzungsproduktes aus Methacrylsäuremethylester und Styrol

15 [0094] 180 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C gehalten. Dann wurden parallel aus drei Tropftrichtern 3 g trans-Stilben (gelöst in 50 g Methylmethacrylat) und 5 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 50 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 50 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90°C. Man erhielt ein Polymeres mit $M_w = 46.800$ g/mol und einer Polydispersität von 2,9. 70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115°C erhitzt und 50 g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115°C gehalten. Man erhielt ein Polymeres mit $M_w = 168.000$ g/mol und einer Polydispersität von 4,2.

20

Beispiel 11

25 [0095] 180 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C gehalten. Dann wurden parallel aus drei Tropftrichtern 5 g 4,4-Bi-nylidenbis(N,N-dimethylanilin) (gelöst in 100 g Methacrylsäuremethylester) und 4,6 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde weitere 4 Stunden auf 90°C gehalten. Man erhielt ein Polymeres mit $M_w = 2.150$ g/mol und einer Polydispersität von 1,2.

Beispiel 12

35 [0096] 360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90°C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethen (gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester) und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g einer 25%igen Ammoniak-Lösung (gelöst in 100 g Wasser) innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90°C gehalten.

40 [0097] Für die Dispergierversuche wurden direkt die Polymerdispersionen verwendet (wässrige Feststoffdispersionen) oder die Polymeren wurden getrocknet und in einem Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch gelöst.

Dispergierversuche

45 [0098] Das entsprechende Polymere aus den Synthesebeispielen (Numerierung stimmt überein) wurde in wässriger Dispersion (Feststoffgehalt 20%) mit dem Farbpigment bei Raumtemperatur vermischt, 20 g SAZ-Mahlkugeln zugegeben, und 1 h im Red Devil geschüttelt. Das Feststoffverhältnis von Polymer zu Farbpigment betrug 20/1 (Gewichtsverhältnis). Anschließend wurde die Dispersion optisch beurteilt (Tabelle 1). Polymer 12 ist ein über die DPE-Methode hergestelltes Polymethylmethacrylat.

55

60

65

DE 100 29 697 A 1

Tabelle 1

| Pigment | Polymer 2 | Polymer 6 | Polymer 12 | Polymethyl-methacrylat (Vergleichsbeispiel) |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| Heliogen Blau L 6920 | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | keinerlei Dispergierwirkung |
| Paliogen Rot L 3885 | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | keinerlei Dispergierwirkung |
| Paliotol Gelb L 2140 HD | Dispersion instabil | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | keinerlei Dispergierwirkung |
| Paliogen Marron L 3980 | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | feste, mind. 24 h stabile Dispersion | keinerlei Dispergierwirkung |

[0099] Die in Tabelle 1 gezeigten Dispersionen wurden anschließend mit Wasser um das 20fache verdünnt, und die Dispersion wiederum optisch beurteilt (Tabelle 2).

Tabelle 2

| Pigment | Polymer 2 | Polymer 6 | Polymer 12 | Polymethyl-methacrylat (Vergleichsbeispiel) |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Heliogen Blau L 6920 | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | keinerlei Dispergierwirkung |
| Paliogen Rot L 3885 | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | Dispersion instabil | Dispersion instabil | keinerlei Dispergierwirkung |
| Paliotol Gelb L 2140 HD | Dispersion instabil | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | keinerlei Dispergierwirkung |
| Paliogen Marron L 3980 | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | flüssige, mind. 24 h stabile Dispersion | Dispersion instabil | keinerlei Dispergierwirkung |

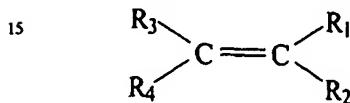
Patentansprüche

1. Bindemittelzusammensetzung, mindestens enthaltend ein durch radikalische Polymerisation herstellbares

DE 100 29 697 A 1

Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, und mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs.

- 5 2. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Bindemittelzusammensetzung weniger als 10 Gew.-% beträgt.
3. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockcopolymer zwei bis zehn Blöcke aufweist.
- 10 4. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockcopolymer durch ein Verfahren mindestens umfassend die folgende Stufe (i) hergestellt wurde:
 - (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomeres (a) mindestens einen radikalischen Initiator, sowie eine Verbindung der Formel (I)



20 worin R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R₁ bis R₄ für einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest stehen, oder die Reste R₁ und R₂ oder R₃ und R₄ jeweils paarweise für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 18 C-Atomen und eine funktionelle Gruppe, die in Konjugation zur C-C-Doppelbindung in der allgemeinen Formel (I) eine Mehrfachbindung zwischen einem C-Atom und einem Heteroatom aufweist, stehen, wobei ein Umsetzungsprodukt (A) erhalten wird und

25 (ii) das in Stufe (i) erhaltene Umsetzungsprodukt (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren (b) umgesetzt wird, wobei ein Umsetzungsprodukt (B) erhalten wird.

- 30 5. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß während der Reaktion gemäß Stufe (i) im Reaktionsgemisch 10 Gew.-% Wasser oder weniger vorliegen.
6. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Stufe (1) bei einem Druck zwischen 1 und 300 bar durchgeführt wird.
- 35 7. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von radikalischem Initiator zu dem mindestens einen Monomeren (a) 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Initiators und des Monomeren (a), beträgt.
8. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der allgemeinen Formel (I) Diphenylethylen, ein Alkoxydiphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinyliden-bis(N,N-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(1-aminobenzol), cis-Stilben, trans-Stilben, α -Phenylacrylsäuremethylester, α -Phenylmethacrylsäuremethylester, α -Phenylacrylnitril, α -Phenylmethacrylnitril oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt wird.
- 40 9. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch als ein erstes Monomeres (a) Styrol, Acryl- oder Methacrylsäure, ein C₁- bis C₄-Alkyl- oder -hydroxylalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus einem solchen ersten Monomeren (a) mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren umfaßt.
- 45 10. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß während der Umsetzung 5 Gew.-% Wasser oder weniger im Reaktionsgemisch vorliegen.
- 50 11. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockcopolymer durch ein Verfahren mindestens umfassend die folgende Stufe (iii) hergestellt wurde:
 - (iii) das in Stufe (ii) erhaltene Umsetzungsprodukt (B) wird unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomeren (c) umgesetzt, wobei diese Umsetzung gegebenenfalls mehrfach hintereinander mit gleichen oder verschiedenen Monomeren (c) wiederholt wird.
- 55 12. Verfahren zur Herstellung einer Bindemittelzusammensetzung, bei dem ein durch radikalische Polymerisation herstellbares Blockcopolymeres mit mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, und mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs vermischt werden oder mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren anorganischen oder organischen Feststoffs bereits während der Herstellung des durch radikalische Polymerisation herstellbaren Blockcopolymeren vorliegen.
- 60 13. Verwendung einer Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder einer nach Anspruch 12 hergestellten Bindemitteldispersion zur Herstellung von Lacken, Farben, Anstrichstoffen, Tinten, beispielsweise für Tintenstrahldrucker, Druckfarben oder Rostschutzmitteln oder zum Einfärben von Kunststoffen, Papier, Textilien, Zement, Beton, Keramik, Glas, Emaille, Kosmetika und Lebensmitteln.
- 65